

ocket No.: 645-143

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
PATENT OPERATION

In re Application of:

Hiroyuki Minamikawa, et al.

Serial No.: 09/841,614

Filed: April 24, 2001

)  
)  
) Group Art Unit: --  
)  
) Examiner: --  
)  
)

For: **LAW EXPANSION TRANSPARENT GLASS-CERAMICS, GLASS-CERAMIC  
SUBSTRATE AND OPTICAL WAVEGUIDE ELEMENT**

New York, NY 10036  
May 21, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119**

SIR:

In the matter of the above-identified application and under the provisions of  
35 U.S.C. §119 Inventor(s) claim the benefit of the following prior application:

Application(s) filed in	:	JAPAN
In the name of Applicant(s)	:	Hiroyuki Minamikawa Kazuo Ohara Naoyuki Goto
Application No(s).	:	2001-066304 2000-206914 2000-273411
Filed	:	March 9, 2001 July 7, 2000 September 8, 2000

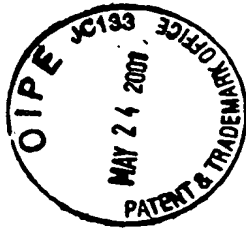
Pursuant to the Claim to Priority, Applicant(s) submit a duly certified copy of  
said foreign application.

Respectfully submitted,

James V. Costigan  
Registration No. 25,669

HEDMAN & COSTIGAN, P.C.  
1185 Avenue of the Americas  
New York, NY 10036-2646  
(212) 302-8989

I hereby certify that this  
correspondence is being  
deposited with the United States Postal Service as  
first class mail in an envelope addressed to:  
Commissioner for Patents,  
Washington, D.C. 20231, on 5/21/01



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-273411

出 願 人

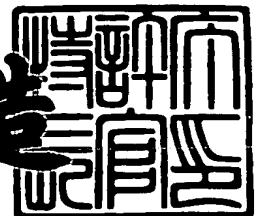
Applicant(s):

株式会社オハラ

2001年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3035124

【書類名】 特許願  
【整理番号】 F418PR1  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03C 10/00  
G02B 6/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

【氏名】 南川 弘行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

【氏名】 大原 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

【氏名】 後藤 直雪

【特許出願人】

【識別番号】 000128784

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

【氏名又は名称】 株式会社オハラ

【代表者】 油谷 純正

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-206914

【出願日】 平成12年 7月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002451

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低膨張透明結晶化ガラス、結晶化ガラス基板及び光導波路素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1530℃以下の熔融温度で得られる原ガラスを熱処理することにより得られる結晶化ガラスであって、100～300℃における線熱膨張係数( $\alpha$ )が $+6 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあり、80%光線透過波長(T80)が600nm以下であることを特徴とする低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 2】 100～300℃における線熱膨張係数( $\alpha$ )が $+6 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあり、板厚10mm材の内部透過率が光波長1550nmにおいて99%以上であることを特徴とする、低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 3】 800℃以上の耐熱温度を有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 4】 ヤング率が90GPa以上であることを特徴とする、請求項 1～3 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 5】 主結晶として $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体を含有することを特徴とする、請求項 1～4 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 6】 酸化物基準の質量%で、1.5～3.5%の $\text{Li}_2\text{O}$ を含有することを特徴とする、請求項 1～5 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 7】 リチウムイオン溶出量が $0.0050 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ 未満であることを特徴とする、請求項 1～6 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 8】 酸化物基準の質量%で、3～6%の $\text{TiO}_2$ を含有することを特徴とする、請求項 1～7 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 9】 酸化物基準の質量%で、RO(但し、RはMg、Ca、Sr、Ba又はZn)成分中、0.5%以上の成分を3種類以上含有することを特徴

とする、請求項 1 ～ 8 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 1 0】 酸化物基準の質量％で、R O 成分中、Z n O 成分を最も多く含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 1 1】 酸化物基準の質量％で、R O 成分の合計量を 3 . 5 % 以上含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 1 0 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 1 2】 酸化物基準の質量％で、R' O (但し、R' は M g、C a、B a 又は S r) 成分の合計量を 3 ～ 1 3 % 含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 1 1 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 1 3】 酸化物基準の質量％で、SiO<sub>2</sub> 5 0 ～ 6 5 %、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 0 ～ 3 0 %、MgO 0 . 5 ～ 2 %、CaO 0 . 5 ～ 2 %、SrO 0 ～ 1 0 %、BaO 1 ～ 5 %、ZnO 0 . 5 ～ 1 5 %、Li<sub>2</sub>O 1 . 5 ～ 3 . 5 %、TiO<sub>2</sub> 3 ～ 6 %、ZrO<sub>2</sub> 1 ～ 5 %、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0 ～ 5 %、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 ～ 5 %、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 ～ 5 %、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および／または Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 ～ 2 % の組成を含有することを特徴とする、低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 1 4】 酸化物基準の質量％で、SiO<sub>2</sub> 5 0 ～ 6 5 %、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 0 ～ 3 0 %、MgO 0 . 5 ～ 2 %、CaO 0 . 5 ～ 2 %、SrO 0 ～ 1 0 %、BaO 1 ～ 5 %、ZnO 0 . 5 ～ 1 5 %、Li<sub>2</sub>O 1 . 5 ～ 3 . 5 %、TiO<sub>2</sub> 3 ～ 6 %、ZrO<sub>2</sub> 1 ～ 5 %、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0 ～ 5 %、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 ～ 5 %、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 ～ 5 %、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および／または Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 ～ 2 % の組成を含有するガラス原料を 1 5 3 0 ℃ 以下で熔融し、その後冷却して得た原ガラスを熱処理することにより β - 石英又は β - 石英固溶体結晶を析出させることを特徴とする、結晶化ガラスの製造方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 1 3 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスからなる結晶化ガラス基板。

【請求項 1 6】 請求項 1 5 記載の結晶化ガラス基板上に、コア、及び該コアよりも低屈折率のクラッドを有する光導波路素子。

【請求項 1 7】 請求項 1 5 記載の結晶化ガラス基板上に、S i O<sub>2</sub> - G e O<sub>2</sub> コア、及び、該コアを覆う S i O<sub>2</sub> クラッドを有する光導波路素子。

【請求項 1 8】 該基板上に、下部クラッドを有し、該下部クラッド上にコア及び上部クラッドを有する、請求項 1 6 又は 1 7 記載の光導波路素子。

【請求項 1 9】 該コアが、アレイ導波路、1 対のスラブ導波路、及び複数の入出力導波路として配置され、アレイ導波路格子 (AWG) 形光合分波回路として機能することを特徴とする、請求項 1 6 ～ 1 8 のうちいずれか一項記載の光導波路素子。

【請求項 2 0】 請求項 1 5 記載の結晶化ガラス基板上に、反応性イオンエッチング法 (RIE 法) を用いてコアを形成した後、該コアを覆うクラッドを形成することを特徴とする、光導波路素子の製造方法。

【請求項 2 1】 該基板上に、RIE 法を用いて  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コアを形成した後、該コアを覆う  $\text{SiO}_2$  クラッドを形成することを特徴とする、請求項 2 0 記載の光導波路素子の製造方法。

【請求項 2 2】 該基板上に、化学蒸着法 (CVD 法) を用いてコア膜とした後、RIE 法を用いて該コアを形成することを特徴とする、請求項 2 0 又は 2 1 記載の光導波路素子の製造方法。

【請求項 2 3】 該基板上に、CVD 法を用いて下部クラッド及びコア膜を積層した後、RIE 法を用いて該コアを形成することを特徴とする、請求項 2 0 ～ 2 2 のうちいずれか一項記載の光導波路素子の製造方法。

【請求項 2 4】 該基板上に、火炎堆積法 (FHD 法) を用いて、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  ガラス微粒子を堆積し、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コア膜を形成し、加熱により該コア膜を透明化し、その後、RIE 法を用いて導波路パターンとしてのコアを形成し、再度 FHD 法を用いて該導波路パターンとしてのコアを覆う  $\text{SiO}_2$  上部クラッドを形成することを特徴とする、請求項 2 0 又は 2 1 記載の光導波路素子の製造方法。

【請求項 2 5】 該基板上に、火炎堆積法 (FHD 法) を用いて、 $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子及び  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  ガラス微粒子を堆積し、 $\text{SiO}_2$  下部クラッド膜及び  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コア膜を形成し、加熱により両者の膜を透明化し、その後、RIE 法を用いて導波路パターンとしてのコアを形成し、再度 FHD 法を用いて該導波路パターンとしてのコアを覆う  $\text{SiO}_2$  上部クラッドを形成するこ

とを特徴とする、請求項 2 4 記載の光導波路素子の製造方法。

【請求項 2 6】 結晶化ガラスからなる基板上に、導波路パターンとしてのコアと、該コアを覆うクラッドを有する光導波路素子であって、該結晶化ガラスは、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ における線熱膨張係数 ( $\alpha$ ) が  $+6\times 10^{-7}\sim +35\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、80% 光線透過波長 ( $T_{80}$ ) が  $600\text{nm}$  以下であり、 $800^{\circ}\text{C}$  以上の耐熱温度を有し、板厚  $10\text{mm}$  材の内部透過率が光波長  $1550\text{nm}$  において 99% 以上であり、かつ、ヤング率が  $90\text{GPa}$  以上であることを特徴とする光導波路素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低膨張性及び透明性を有する結晶化ガラス、結晶化ガラス基板、及び光導波路素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、低膨張透明結晶化ガラスとしては、結晶核形成剤を含有する  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  系組成をベースとした原ガラスを熔融し、熱処理することにより得られるものが幾つか知られている。

【0003】

例えば米国特許第 3 4 9 9 7 7 3 号公報には、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  の一種以上を核剤として含有し、任意の少量の  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  等の成分を添加し得る  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  系原ガラスから得られる、選択的に不透明部分を与えた低膨張透明結晶化ガラスが開示されている。ここに開示された結晶化ガラスの製造において、熔融温度は  $1537\sim 1593^{\circ}\text{C}$  (実施例 1 :  $2800\sim 2900^{\circ}\text{F}$ ) であった。また、米国特許第 4 3 4 1 5 4 3 号公報には、 $\text{TiO}_2$  及び  $\text{ZrO}_2$  を核剤として含有する  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  系原ガラスから得られる透明結晶化ガラスが開示されている。ここに開示された結晶化ガラスの製造において、熔融温度は  $1650^{\circ}\text{C}$  であった。

【0004】

しかし、これらの公報明細書中に記載された結晶化ガラスは、原ガラスの熔融



には比較的高温を必要とし、光学的均質性に優れた結晶化ガラスを量産しがたい欠点がある。

#### 【0005】

米国特許第3681102号公報では、スピネル結晶を主結晶相とした $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の結晶化ガラスであって線熱膨張係数 $\alpha = 25 \times 10^{-7} \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の透明結晶化ガラスを1650~1800℃の熔融温度で得ている。また、特開平11-335139号公報では、同じくスピネル結晶を主結晶相とした $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の結晶化ガラスであって線熱膨張係数 $\alpha = 33 \times 10^{-7} \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の透明結晶化ガラスを1600~1625℃の熔融温度で得ている。しかし、これらの結晶化ガラスは、原ガラスの熔融温度が1600℃以上と高いことに加えて、非常に硬い結晶として知られているガーナイト $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ を含むため、研磨加工性に問題があった。

#### 【0006】

更に、比較的低温の熔解温度で、低膨張の結晶化ガラスを得た文献として、特開平10-321759号公報、特開平10-321760号公報があるが、これらに記載された結晶化ガラスは全て白色結晶化ガラスであって、透明な結晶化ガラスは得られていない。

#### 【0007】

また、一般に、光導波路素子は、基板上に下部クラッド、コア、上部クラッドが配置され、両クラッドは主として $\text{SiO}_2$ からなる $\text{SiO}_2$ クラッド、コアは $\text{GeO}_2$ をドープしてなる $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ コアが用いられ、基板材には、 $\text{Si}$ 単結晶ウエハや、石英等が用いられている（特開平7-113923号公報、特開平11-2733号公報、特開2000-121867号公報等）。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

最近、低膨張透明結晶化ガラスに対して、ますます高度な諸特性が要求されつつある。

(1) 原ガラスの熔融清澄が容易であって、そのため材料中に脈理、泡および異物（インクルージョン）等を含有せず、高度の光学的均質性を有すること。

(2) 析出結晶が微細であり、材料の透明性、特に可視光領域における光線透過率に優れていること。

(3) 材料中にアルカリイオン、特に $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 成分を含有すると、使用の際、各種処理工程中でこれらのイオンが拡散して特性が変化し、トラブルが生ずるため実質的に $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 成分を含有しないこと。

(4) 一般に低膨張透明結晶化ガラスは、その必要特性を得るために、比較的高い割合の $\text{SiO}_2$ 成分を含み、その結果、 $1600^\circ\text{C}$ 以上の比較的高い熔融温度が必要となる場合が多い。一方、製造工程の設計及び品質の管理上、熔融温度は低い方が好ましい。

#### 【0009】

また、光導波路素子を応用したアレイ導波路格子(AWG)形光合分波回路の基板材として、Si単結晶ウエハを適用した場合、その製造工程においては基板表面は $800^\circ\text{C}$ 以上の温度にさらされるため、基板と堆積層との熱膨張の差に起因する基板変形、歪み等により、光波長の変化や基板の平坦性に問題が生じている。通常の使用時においても、Si単結晶と $\text{SiO}_2$ との熱膨張係数の違いによって応力が働き、アレイ導波路の屈折率が変化するため、アレイ導波路の中央には波長板を挿入する必要がある、また、温度調整が必要とのデメリットがある。一方、基板材として石英を用いた場合には、熱伝導特性、機械的特性、加工性等の点で、Si単結晶ウエハの場合に比べて不利である。

#### 【0010】

すなわち、本発明の目的は、従来技術に見られる前記諸欠点を改善し、更に、これらを満たす結晶化ガラスの熔融温度は高温になり易いとの両者の矛盾を解消して、比較的低温の熔融温度、具体的には $1530^\circ\text{C}$ 以下熔融温度で得られる、低膨張透明結晶化ガラス及び結晶化ガラス基板を提供することにある。また、これにより、ハイブリッド集積においても各種の性能を維持すると共に低コストでの製造が可能な、光導波路素子、特に、AWG形光合分波回路素子を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するために種々の試験研究を重ねた結果、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ を核形成剤とした $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ 系原ガラスから、特定範囲量の $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 又は $\text{ZnO}$ 成分を共存させることにより、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 ( $\alpha$ ) が  $+10 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあり、原ガラスを熔融温度 $1530^\circ\text{C}$ 以下の低温で製造できるため光学均質性に一層優れ、その上、80%光線透過波長 ( $T_{80}$ ) が  $600 \text{ nm}$ 以下と透明性が改善された低膨張透明結晶化ガラス、及び結晶化ガラス基板が得られることを見だし、本発明をなすにいたった。

## 【 0 0 1 2 】

すなわち、請求項1に記載の発明は、 $1530^\circ\text{C}$ 以下の熔融温度で得られる原ガラスを熱処理することにより得られる結晶化ガラスであって、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 ( $\alpha$ ) が  $+6 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあり、80%光線透過波長 ( $T_{80}$ ) が  $600 \text{ nm}$ 以下であることを特徴とする、低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項2に記載の発明は、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 ( $\alpha$ ) が  $+6 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあり、板厚  $10 \text{ mm}$ 材の内部透過率が光波長  $1550 \text{ nm}$ において99%以上であることを特徴とする、低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項3に記載の発明は、 $800^\circ\text{C}$ 以上の耐熱温度を有することを特徴とする、請求項1又は2記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項4に記載の発明は、ヤング率が  $90 \text{ GPa}$ 以上であることを特徴とする、請求項1～3のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項5に記載の発明は、主結晶として $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体を含有することを特徴とする、請求項1～4のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項6に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、 $1.5 \sim 3.5\%$ の $\text{Li}_2\text{O}$ を含有することを特徴とする、請求項1～5のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項7に記載の発明は、リチウムイオン溶出量が  $0.0050 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ 未

満であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 8 に記載の発明は、酸化物基準の質量％で、3 ～ 6 % の  $\text{TiO}_2$  を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 9 に記載の発明は、酸化物基準の質量％で、 $\text{RO}$  (但し、 $\text{R}$  は  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$  又は  $\text{Zn}$ ) 成分中、0.5 % 以上の成分を 3 種類以上含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 10 に記載の発明は、酸化物基準の質量％で、 $\text{RO}$  成分中、 $\text{ZnO}$  成分を最も多く含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 11 に記載の発明は、酸化物基準の質量％で、 $\text{RO}$  成分の合計量を 3.5 % 以上含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 12 に記載の発明は、酸化物基準の質量％で、 $\text{R}'\text{O}$  (但し、 $\text{R}'$  は  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$  又は  $\text{Sr}$ ) 成分の合計量を 3 ～ 13 % 含有することを特徴とし、

請求項 13 に記載の発明は、酸化物基準の質量％で、 $\text{SiO}_2$  50 ～ 65 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 ～ 30 %、 $\text{MgO}$  0.5 ～ 2 %、 $\text{CaO}$  0.5 ～ 2 %、 $\text{SrO}$  0 ～ 10 %、 $\text{BaO}$  1 ～ 5 %、 $\text{ZnO}$  0.5 ～ 15 %、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5 ～ 3.5 %、 $\text{TiO}_2$  3 ～ 6 %、 $\text{ZrO}_2$  1 ～ 5 %、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0 ～ 5 %、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0 ～ 5 %、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0 ～ 5 %、 $\text{As}_2\text{O}_3$  および／または  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0 ～ 2 % の組成を含有することを特徴とする低膨張透明結晶化ガラスである。

【 0 0 1 3 】

また、請求項 14 に記載の発明は、酸化物基準の質量％で、 $\text{SiO}_2$  50 ～ 65 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 ～ 30 %、 $\text{MgO}$  0.5 ～ 2 %、 $\text{CaO}$  0.5 ～ 2 %、 $\text{SrO}$  0 ～ 10 %、 $\text{BaO}$  1 ～ 5 %、 $\text{ZnO}$  0.5 ～ 15 %、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5 ～ 3.5 %、 $\text{TiO}_2$  3 ～ 6 %、 $\text{ZrO}_2$  1 ～ 5 %、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0 ～ 5 %、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0 ～ 5 %、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0 ～ 5 %、 $\text{As}_2\text{O}_3$  および／または  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0 ～ 2 % の組成を含有するガラス原料を 15

30℃以下で熔融し、その後冷却して得た原ガラスを熱処理することによりβ-石英又はβ-石英固溶体結晶を析出させることを特徴とする、結晶化ガラスの製造方法である。

【0014】

また、請求項15に記載の発明は、請求項1～13のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスからなる結晶化ガラス基板である。

【0015】

また、請求項16に記載の発明は、請求項15記載の結晶化ガラス基板上に、コア、及び該コアよりも低屈折率のクラッドを有する光導波路素子であり、請求項17に記載の発明は、請求項15記載の結晶化ガラス基板上に、 $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ コア、及び、該コアを覆う $\text{SiO}_2$ クラッドを有する光導波路素子であり、

請求項18に記載の発明は、該基板上に、下部クラッドを有し、該下部クラッド上にコア及び上部クラッドを有する、請求項16又は17記載の光導波路素子であり、

請求項19に記載の発明は、該コアが、アレイ導波路、1対のスラブ導波路、及び複数の入出力導波路として配置され、アレイ導波路格子（AWG）形光合分波回路として機能することを特徴とする、請求項16～18のうちいずれか一項記載の光導波路素子である。

【0016】

さらに、請求項20に記載の発明は、請求項15記載の結晶化ガラス基板上に、反応性イオンエッチング法（RIE法）を用いてコアを形成した後、該コアを覆うクラッドを形成することを特徴とする、光導波路素子の製造方法であり、請求項21に記載の発明は、該基板上に、RIE法を用いて $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ コアを形成した後、該コアを覆う $\text{SiO}_2$ クラッドを形成することを特徴とする、請求項20記載の光導波路素子の製造方法であり、

請求項22に記載の発明は、該基板上に、化学蒸着法（CVD法）を用いてコア膜とした後、RIE法を用いて該コアを形成することを特徴とする、請求項20又は21記載の光導波路素子の製造方法であり、

請求項 2 3 に記載の発明は、該基板上に、C V D 法を用いて下部クラッド及びコア膜を積層した後、R I E 法を用いて該コアを形成することを特徴とする、請求項 2 0 ～ 2 2 のうちいずれか一項記載の光導波路素子の製造方法であり、

請求項 2 4 に記載の発明は、該基板上に、火炎堆積法（F H D 法）を用いて、S i O<sub>2</sub>-G e O<sub>2</sub>ガラス微粒子を堆積し、S i O<sub>2</sub>-G e O<sub>2</sub>コア膜を形成し、加熱により該コア膜を透明化し、その後、R I E 法を用いて導波路パターンとしてのコアを形成し、再度 F H D 法を用いて該導波路パターンとしてのコアを覆う S i O<sub>2</sub>上部クラッドを形成することを特徴とする、請求項 2 0 又は 2 1 記載の光導波路素子の製造方法であり、

請求項 2 5 に記載の発明は、該基板上に、火炎堆積法（F H D 法）を用いて、S i O<sub>2</sub>ガラス微粒子及び S i O<sub>2</sub>-G e O<sub>2</sub>ガラス微粒子を堆積し、S i O<sub>2</sub>下部クラッド膜及び S i O<sub>2</sub>-G e O<sub>2</sub>コア膜を形成し、加熱により両者の膜を透明化し、その後、R I E 法を用いて導波路パターンとしてのコアを形成し、再度 F H D 法を用いて該導波路パターンとしてのコアを覆う S i O<sub>2</sub>上部クラッドを形成することを特徴とする、請求項 2 4 記載の光導波路素子の製造方法である。

#### 【 0 0 1 7 】

請求項 2 6 に記載の発明は、結晶化ガラスからなる基板上に、導波路パターンとしてのコアと、該コアを覆うクラッドを有する光導波路素子であって、該結晶化ガラスは、1 0 0 ～ 3 0 0 ℃における線熱膨張係数（ $\alpha$ ）が  $+ 6 \times 10^{-7} \sim + 35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあり、8 0 % 光線透過波長（T 8 0）が 6 0 0 nm 以下であり、8 0 0 ℃以上の耐熱温度を有し、板厚 1 0 mm 材の内部透過率が光波長 1 5 5 0 nm において 9 9 % 以上であり、かつ、ヤング率が 9 0 G P a 以上であることを特徴とする光導波路素子である。

#### 【 0 0 1 8 】

初めに、本発明の低膨張透明結晶化ガラスの 1 0 0 ～ 3 0 0 ℃における平均の線熱膨張係数について説明する。本発明の低膨張結晶化ガラスの線熱膨張係数は、S i O<sub>2</sub>の線熱膨張係数との関係から、 $+ 6 \times 10^{-7} \sim + 35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあることが好ましく、 $+ 10 \times 10^{-7} \sim + 30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあることがより好ましい。シリコン基板に透明結晶化ガラスを直接接合させる場合、

透明結晶化ガラスの線熱膨張係数はシリコンと同程度の $\alpha = 30 \times 10^{-7} \sim 35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ が好ましく、またアモルファスシリコン薄膜を透明結晶化ガラス基板に蒸着する際は、 $\alpha = 15 \times 10^{-7} \sim 25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ が好ましい。アレイ導波路格子（AWG）形光合分波回路用基板材として通常用いる場合、 $\alpha = 20 \times 10^{-7} \sim 30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ が好ましい。そして、合成石英の代替材として半導体分野等で使用される場合、及び、後述する偏波無依存AWG形光合分波回路用、温度無依存（アサーマル）AWG形光合分波回路用の基板材として用いる場合には、透明結晶化ガラスの線熱膨張係数は、好ましくは $\alpha = 10 \times 10^{-7} \sim 35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\alpha = 10 \times 10^{-7} \sim 25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは、 $\alpha = 10 \times 10^{-7} \sim 20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、良好な均質性と透明性を有する。本発明の低膨張透明結晶化ガラスの80%光線透過波長（ $T_{80}$ ）は、好ましくは600 nm以下であり、より好ましくは580 nm以下である。ここで、80%光線透過波長（ $T_{80}$ ）とは、10 mmの厚さに両面研磨したサンプルにおける光透過率の波長依存性測定において光透過率80%に対応する最も短波長側の光波長をいう。また、板厚10 mm材の内部透過率が光波長500 nmにおいて84%以上であることが好ましく、980 nmにおいて98%以上であることが好ましい。特に、テレコム分野におけるアレイ導波路格子（AWG）形光合分波回路等の光導波路素子の基板材用途においては、1550 nm付近の光が利用されるため、板厚10 mm材の内部透過率が光波長1550 nmにおいて99%以上であることが好ましい。また、屈折率は、光波長1550 nmにおいて1.46～1.58が好ましく、1.47～1.57がより好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、800℃以上の耐熱温度を有することが好ましい。ここで、800℃以上の耐熱温度とは、800℃の設定電気炉で急加熱し、充分保温後水中投下し、破壊しないことをいう。更に、本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、950℃以上の耐熱温度を有することがより好ましい。ここで、950℃以上の耐熱温度とは、950℃の設定電気炉で急加熱し、充分保温

後水中投下し、破壊しないことをいう。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、精密加工するために、少なくとも、90 GPa以上のヤング率を有することが好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスの一態様として、主結晶として $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体を含有することを特徴とする。ここで、上記 $\beta$ -石英固溶体とは、 $\beta$ -石英の結晶構造を保ったまま、異種原子が一部置換又は侵入した固溶体結晶をいう。 $\beta$ -石英固溶体には、 $\beta$ -ユークリプタイト( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ )及び、それに、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 等が一部置換又は侵入した $\beta$ -ユークリプタイト固溶体を含む。熔融温度を低く保つ為、また、研磨加工性を良好にする為、スピネル結晶、特にガーナイトを含有しないように、原ガラス組成及び結晶化条件を選択することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、好ましくは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ の各組成を含有する。本発明の低膨張透明結晶化ガラスの、好ましい組成範囲について説明する。各組成は酸化物基準の質量%で表現する。まず、 $\text{SiO}_2$ 成分は、原ガラスの熱処理により、種結晶として $\beta$ -石英及び／又は $\beta$ -石英固溶体を生成する、極めて重要な成分である。結晶化ガラスの結晶粒径の粗大化を防ぎ、良好な透明性を確保するために、 $\text{SiO}_2$ 成分は50%以上が好ましい。また、比較的低温条件下で原ガラスの熔融清澄性を確保し、結晶化ガラスの光学的均質性を良好に保つために、65%以下が好ましい。

【 0 0 2 4 】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分は、 $\beta$ -石英固溶体の構成成分となると共に、比較的多量にすることによって熔融温度を下げる効果を持つ、極めて重要な成分である。熔融温度を下げる効果を十分に発揮し、且つ、均質で乳白性のない結晶化ガラスを得るために $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分量は20%以上が好ましく、また、原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止するために、30%以下が好ましい。

【 0 0 2 5 】



本発明の結晶化ガラスにおいて、RO（但し、RはMg、Ca、Ba、Sr又はZn）成分の含有量及びその成分比は、透明性を損なうことなく、原ガラスの熔融性改善と共に結晶化ガラスの光学的均質性を著しく向上させる点で重要な成分である。上記効果を得るために、RO成分の合計量は、3.5%以上が好ましく、6%以上がより好ましく、7%以上が特に好ましい。RO成分の合計量としては25%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、15%以下が特に好ましい。RO成分中、ZnO成分が最も重要な成分である。本発明の結晶化ガラスは、ROの5成分中、ZnO成分を最も多く含有することがより好ましい。上記の効果を良好に発現するために、ZnO成分の量は、0.5%以上が好ましく、2%以上がより好ましく、3%以上が特に好ましい。ただし、原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止し結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保つために、ZnO成分の量は、15%以下が好ましく、13%以下がより好ましく、11%以下が特に好ましい。

## 【0026】

本発明の結晶化ガラスは、原ガラスの熔融温度を下げるために、多種類のRO成分を含有することが好ましい。RO成分中、0.5%以上の成分を3種類以上含有することが好ましく、0.5%以上の成分を4種類以上含有することがより好ましい。

## 【0027】

本発明の結晶化ガラスは、同じく原ガラスの熔融温度を下げるために、R' O（但し、R' はMg、Ca、Ba又はSr）成分の合計量を3%以上含有することが好ましい。またR'' O（但し、R'' はMg、Ca又はBa）の合計量を3%以上含有することが好ましい。

## 【0028】

MgO成分量は、上記効果を良好に得るために0.5%以上が好ましく、また、結晶化ガラスの透明性の劣化を防止するために2%を以下が好ましい。CaO成分量は、上記効果を良好に得るために0.5%以上が好ましく、また、結晶化ガラスの透明性の劣化を防止するために2%を以下が好ましい。SrO成分は、10%を越えない範囲で導入することができる。BaO成分は、上記効果を良好に得るた

めに 1 % 以上が好ましく、また、原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保つために、5 % 以下が好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保つために、 $R' O$  成分の合計量は、3 ~ 13 % が好ましく、3 ~ 5 % 又は 6 ~ 13 % がより好ましい。 $ZnO$  量は、0.5 ~ 10 % が好ましく、0.5 ~ 5 % 又は 6 ~ 10 % がより好ましい。 $ZnO$  量に対する  $R' O$  の合計量の比は、0.3 ~ 2.0 が好ましく、0.30 ~ 0.67 又は 0.8 ~ 2.0 がより好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

$Li_2O$  成分は、 $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  成分とともに  $\beta$  - 石英固溶体の構成要素となる重要成分である。 $Li_2O$  成分量は、原ガラスの熔融性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保ち、又は、所要量の微結晶が析出し易いようにするために、1.5 % 以上が好ましい。また、結晶粒径の粗大化を防止し、結晶化ガラスの透明性を良好にするために、 $Li_2O$  成分量は 3.5 % 以下が好ましく、3.5 % 未満がより好ましい。また、アルカリイオンによる各種処理工程でのトラブルを防ぐために、 $Li_2O$  成分量は 3.0 % 以下が好ましく、3.0 % 未満がより好ましく、2.7 % 以下が特に好ましい。アルカリ溶出量は低い方が好ましい。特に、リチウムイオン溶出量は  $0.0050 \mu g / cm^2$  未満であることが好ましく、 $0.0045 \mu g / cm^2$  未満であることがより好ましく、 $0.0040 \mu g / cm^2$  未満であることが特に好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

$TiO_2$  成分は、熱膨張係数を調節し、核形成剤としての働きをする重要な成分である。所望の熱膨張係数を得るために、 $TiO_2$  成分の量は 3 % 以上が好ましく、3.5 % 以上がより好ましい。また、原ガラスの失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保ち、透明性を良好にするために、 $TiO_2$  成分の量は 6 % 以下が好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

$ZrO_2$  成分は、核形成剤としての働きをする。所望の結晶を生成させるために、

$\text{ZrO}_2$ 成分の量は1%以上が好ましい。また、原ガラスの失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保ち、透明性を良好にするために、 $\text{ZrO}_2$ 成分の量は5%以下が好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 成分は、R0成分と共に導入することにより、それぞれ原ガラスの熔融性を改善し、且つ、結晶化ガラスの透明性及び均質性を著しく向上させることを見いだした成分である。ただし、これらの成分の過剰な添加は原ガラスの熔融性を悪化させ、結晶化ガラスの均質性を損なう。したがって、これらの成分は何れも、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。また、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 成分の合計量も、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

$\text{As}_2\text{O}_3$ 及び／又は $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 成分は、均質な結晶化ガラスを得るため原ガラス熔融の際の清澄剤として添加し得る。これらの成分の合計量は2%以下で十分である。

## 【 0 0 3 5 】

なお、上記本発明の結晶化ガラスの、所望の特性を損なわない範囲で、上記以外の成分を添加することができる。例えば、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 成分の1種または2種以上を合計で5%まで添加させることができる。ただし、 $\text{P}_2\text{O}_5$ については、低膨張透明結晶化ガラスの品質を安定して製造するためには含有しない方が好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

また、本発明の低膨張結晶化ガラスには、 $\text{Li}_2\text{O}$ 成分以外のアルカリイオン成分を含有しない方が好ましい。特に、実質的に $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 成分を含有しないことが好ましい。特に近年のテレコム分野におけるアレイ導波路格子(AWG)形光合分波回路等の製造工程においては半導体設備の応用が必要でありこれらのアルカリイオンの拡散は大きな問題である。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の低膨張結晶化ガラスは、酸化物基準の質量%で、 $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20～30%、 $\text{MgO}$  0.5～2%、 $\text{CaO}$  0.5～2%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{BaO}$  1～5%、 $\text{ZnO}$  0.5～15%、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5～3.5%、 $\text{TiO}_2$

3～6%、 $ZrO_2$  1～5%、 $Nb_2O_5$  0～5%、 $La_2O_3$  0～5%、 $Y_2O_3$  0～5%、 $As_2O_3$ および/または $Sb_2O_3$  0～2%の組成を含有するガラス原料を1530℃以下で熔融し、その後冷却して得た原ガラスを熱処理することにより、ガラスマトリックス中に分散した、微細な $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体結晶を析出させることにより得ることができる。 $\beta$ -石英及び $\beta$ -石英固溶体結晶の粒子径は、0.001～1.0 $\mu m$ 程度に設定することができるが、良好な透明性と研磨容易性を確保するために、0.001～0.1 $\mu m$ がより好ましく、0.001～0.01 $\mu m$ が特に好ましい。原ガラス組成及び結晶化条件を適切に調節することによって、ガラスマトリックス中に微細な結晶相が分散した結晶化ガラスから、光導波路素子用基板として好適な、高度の光学的均質性、透明性、耐熱性、機械強度、研磨加工性、エッチング加工性等を付与した上で、所望の熱膨張特性の結晶化ガラス基板を得ることができる。

## 【0038】

原ガラスから $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体結晶を析出させる際の熱処理条件としては、680～730℃×2～10時間の核形成熱処理を与えた後、740～790℃×2～10時間の結晶化熱処理の2段階を経ることが好ましい。

## 【0039】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、アレイ導波路格子(AWG)形光合分波回路等、光導波路素子用の基板として用いることができる。例えば、直径25.4～254mm程度、厚さ0.5～2.0mm程度のウエハ状とし、所望の表面粗度、平滑度に容易に研磨することができる。

## 【0040】

本発明の光導波路素子は、上記低膨張透明結晶化ガラスからなる基板上にコアを設け、該コアよりも低屈折率のクラッドを、該コアを覆う様に設けることにより得ることができる。ここで、結晶化ガラス基板の屈折率が、クラッドよりも小さい場合には、結晶化ガラス基板の上に直接コア及びクラッドを設けることができる。

## 【0041】

また、結晶化ガラス基板の屈折率が、クラッドよりも大きい場合には、結晶化

ガラス基板の上に下部クラッドを設け、その上にコア及び上部クラッドを設けることができる。この場合であっても、本発明の低膨張透明結晶化ガラス基板は低膨張性と透明性を有しているので、 $\text{Si}$  単結晶を基板としたときに比べて、下部クラッドの厚さをより薄くすることができ、加工性が改善でき、大きなコストメリットとなる。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の光導波路素子において、クラッドは主として  $\text{SiO}_2$  ガラスからなる  $\text{SiO}_2$  クラッド、コアは  $\text{GeO}_2$  をドープしてなる  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コアを用いることができる。ここで、 $\text{SiO}_2$  クラッドの屈折率は 1.47~1.48 程度に設定することができ、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コアの屈折率は  $\text{GeO}_2$  のドープ量を調節することにより、1.47~1.49 程度に設定することができる。

## 【 0 0 4 3 】

すなわち、本発明の光導波路素子は、上記低膨張透明結晶化ガラスからなる基板上に  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コア、及び該コアよりも低屈折率の  $\text{SiO}_2$  クラッドを、該コアを覆うように設けることによって得ることができ、また、上記低膨張透明結晶化ガラスからなる基板上に、 $\text{SiO}_2$  下部クラッド、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コア及び  $\text{SiO}_2$  上部クラッドを有することにより、本発明の光導波路素子とすることもできる。

## 【 0 0 4 4 】

また、上記本発明の低膨張透明結晶化ガラス基板上に、アレイ導波路、1 対のスラブ導波路、及び複数の入出力導波路を設けることにより、アレイ導波路格子 (AWG) 形光合分波回路とすることができる。これらの導波路は、上記説明した  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  コアにより、所望のパターンに形成することができる。アレイ導波路中央には、導波路複屈折率による偏波依存性を解消するために  $1/2$  波長板を設けることができる。 $1/2$  波長板としては、ポリイミドを用いることができる。本発明の低膨張透明結晶化ガラス基板の線熱膨張係数を上記の範囲で適切に設計し、クラッド、コアとの熱膨張係数差をなくすことによって、波長板を省略した偏波無依存 AWG 形光合分波回路とすることもできる。波長板を入れるプロセスを省略することができれば、製造コスト、部品コストを削減することが

できる。また、本発明の結晶化ガラス基板は、Si単結晶基板に比べてより小さい線熱膨張係数とすることができるので、温度調整を行わずに使用できる温度無依存（アサーマル）AWG形光合分波回路に好適に使用することができる。

## 【 0 0 4 5 】

基板上にデバイスをハイブリッド集積した光導波路素子においては、基板がヒートシンクの役割を負うため、基板の熱伝導率 $k$ 、熱拡散率 $a$ 、比熱 $C_p$ は共により高い方が好ましい。このため、本発明の結晶化ガラス基板の熱伝導率 $k$ は $0.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上がより好ましく、熱拡散率 $a$ は $0.004 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以上が好ましく、 $0.005 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以上がより好ましく、比熱 $C_p$ は $0.6 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 以上が好ましく、 $0.7 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 以上がより好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

所望の導波路パターンとしてのコアは、化学蒸着法（CVD法）、又は火炎堆積法（FHD法）を用いてコア膜とした後、反応性イオンエッチング法（RIE法）を用いてを形成することができる。クラッドは、化学蒸着法（CVD法）、又は火炎堆積法（FHD法）等の製膜方法を用いて形成することができる。CVD法としては、TEOSオゾン系の常圧化学気相堆積法（APCVD法）、プラズマを利用したCVD法や減圧CVD法等を用いることができる。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の光導波路素子は、上記低膨張透明結晶化ガラスからなる基板上に、FHD法を用いて、 $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子及び $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ガラス微粒子を堆積し、 $\text{SiO}_2$ 下部クラッド膜及び $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ コア膜を形成し、加熱によりガラス膜を透明化し、続いて、RIE法を用いて所望の導波路パターンとしてのコアを形成し、再度FHD法を用いて該導波路パターンとしてのコアを覆う $\text{SiO}_2$ 上部クラッドを形成することにより製造することもできる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の光導波路素子は、上記低膨張透明結晶化ガラスからなる基板上に、FHD法を用いて、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ガラス微粒子を堆積し、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ コア膜を形成し、加熱によりガラス膜を透明化し、続いて、RIE法を用いて所望

の導波路パターンとしてのコアを形成し、再度FHD法を用いて該コアを覆うSiO<sub>2</sub>上部クラッドを形成することによっても製造することができる。

【0049】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の低膨張透明結晶化ガラス及び結晶化ガラス基板にかかる好適な実施例について、比較例とともに説明する。

【0050】

表1～4に、本発明の低膨張透明結晶化ガラス及び結晶化ガラス基板、並びに比較例の結晶化ガラス及び結晶化ガラス基板の、組成、原ガラスの熔融温度、結晶化条件、線熱膨張係数( $\alpha$ )、80%光線透過波長( $T_{80}$ )、内部透過率、耐熱性、原ガラスの熔融性、及びリチウムイオン溶出量を示した。

【0051】

実施例、比較例では、何れも、所定の熔融温度でガラスを熔融し、冷却後の原ガラスを再加熱し、核形成熱処理(条件:700℃×5h)を行った後、結晶化熱処理(条件:750℃×5h)を施して、実施例1～12、及び比較例1～4の結晶化ガラスを得た。また、核形成熱処理及び結晶化熱処理条件を変えて、実施例13～18の結晶化ガラスを得た。実施例1～18及び比較例1、2の結晶化ガラスでは、何れも、主結晶相として、 $\beta$ -石英固溶体が確認された。比較例3、4の結晶化ガラスでは、主結晶相としてガーナイト( $ZnAl_2O_4$ )が確認された。

【0052】

ここで、熔融性の判定は原ガラス作製の際の熔融温度と時間、粘性、脱泡性、清澄性等を肉眼で観察し、総合的に評価したもので、良を○、可を△、不可を×とした。

【0053】

また、耐熱性は、両面研磨サブストレート(直径65mm、厚さ0.625mm)を800℃及び950℃の設定電気炉で急加熱し、2時間保温後水中投下、何れの温度条件でもサブストレートが破壊しない場合を○、950℃では破壊したが800℃では破壊しない場合を△、800℃で破壊した場合を×で示した。

【 0 0 5 4 】

リチウムイオン溶出量については、フィルムパックに超純水 8 0 m l (室温)とディスク (直径 6 5 m m、厚さ 0 . 6 2 5 m m) をパックし、約 3 0 ℃、3 時間保持した後、溶出したリチウムイオンをイオンクロマトグラフィーにより測定することにより算出した。

【 0 0 5 5 】

表 5 に、実施例 5、1 2、2 の透明結晶化ガラスの各種物性を示した。

【 0 0 5 6 】



【表 1】

実施例 No. 組成 質量(%)	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	51.7	52.0	51.2	54.0	54.2	51.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	25.5	27.5	25.7	25.5	27.5
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5
SrO						
BaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CaO	1.3	1.0	1.5	1.0	1.3	2.0
ZnO	10.7	10.5	8.5	8.5	7.7	8.5
Li <sub>2</sub> O	2.2	2.5	2.7	2.5	2.7	2.7
TiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	4.1	4.0	4.1	4.1
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	1.8	2.0	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
熔融温度(°C)	1500	1500	1500	1520	1500	1500
核形成温度(°C)	700	700	700	700	700	700
結晶化温度(°C)	750	750	750	750	750	750
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	30	22	19	28	17	17
80%光線透過波 長 (nm)	440	505	500	460	480	510
内部透過率 (1550nm) (%)	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
耐擦性	○	○	○	○	○	○
熔融性	○	○	○	○	○	○
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.21	0.23	0.26	0.22	0.25	0.26
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0031	0.0034	0.0038	0.0033	0.0037	0.0038

【0057】

【表 2】

実施例 No. 組成 質量(%)	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	53.4	54.0	54.5	54.5	54.0	54.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	24.0	24.0	24.0	23.5	24.0
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0
SrO			2.0	1.5	2.0	2.2
BaO	1.0	1.0	2.0	1.5	2.0	2.0
CaO	1.3	1.3	1.0	1.0	1.5	1.0
ZnO	6.7	6.5	4.0	5.0	4.5	3.8
Li <sub>2</sub> O	2.5	2.7	2.5	2.5	2.7	2.5
TiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	4.0	4.0	3.8	4.0
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2.0		3.0	2.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2.0		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.0	2.0				
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
熔融温度(°C)	1510	1520	1520	1520	1500	1520
核形成温度(°C)	700	700	700	700	700	700
結晶化温度(°C)	750	750	750	750	750	750
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	24	19	19	20	22	20
80%光線透過波 長 (nm)	535	540	580	570	555	585
内部透過率 (1550nm) (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7
耐熱性	○	○	○	○	○	○
熔融性	○	○	○	○	○	○
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.24	0.25	0.23	0.22	0.24	0.23
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0035	0.0037	0.0034	0.0033	0.0035	0.0034

【0058】

【表 3】

実施例 No. 組成 質量(%)	13 (1)	14 (2)	15 (3)	16 (5)	17 (8)	18 (12)
SiO <sub>2</sub>	51.7	52.0	51.2	54.2	54.0	54.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	25.5	27.5	25.5	24.0	24.0
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
SrO						2.2
BaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
CaO	1.3	1.0	1.5	1.3	1.3	1.0
ZnO	10.7	10.5	8.5	7.7	6.5	3.8
Li <sub>2</sub> O	2.2	2.5	2.7	2.7	2.7	2.5
TiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	4.1	4.1	4.0	4.0
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						2.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					2.0	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
熔融温度(°C)	1500	1500	1500	1500	1520	1520
核形成温度(°C)	720	715	720	710	715	720
結晶化温度(°C)	770	760	760	760	765	770
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	25	19	16	15	15	17
80%光線透過波 長 (nm)	460	540	535	510	510	530
内部透過率 (1550nm) (%)	99.7	99.9	99.8	99.8	99.7	99.8
耐熱性	○	○	○	○	○	○
熔融性	○	○	○	○	○	○
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.20	0.21	0.26	0.25	0.24	0.22
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0030	0.0031	0.0038	0.0037	0.0035	0.0033

【0059】

【表 4】

比較例 No. 組成 質量(%)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
SiO <sub>2</sub>	67.7	68.5	58.8	63.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.9	18.6	20.4	17.8
MgO	1.1	2.2	5.0	4.2
SrO				
BaO	0.9	1.2		
CaO				
ZnO	1.6		6.8	5.7
Li <sub>2</sub> O	3.5	3.0		
TiO <sub>2</sub>	3.0	3.9	3.0	5.0
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	5.0	3.0
Na <sub>2</sub> O	0.2			
K <sub>2</sub> O	0.2			
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.6		0.5
熔融温度(°C)	1650	1650	1600	1625
核形成温度(°C)	700	700	700	700
結晶化温度(°C)	750	750	750	750
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	-0.9	-0.9	37.1	33.7
内部透過率 (1550nm) (%)	97.0	97.3	97.5	98.0
耐熱性	×	×	×	×
熔融性	×	×	×	×
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.39	0.34	0.00	0.00
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0057	0.0050	0.0000	0.0000

【 0 0 6 0 】

【表 5】

実施例					
評価項目			5	1 2	2
熱的性質	熱膨張係数(10 <sup>-7</sup> /℃) (30~500℃)		1 7	2 0	2 2
	転移点 (℃)		710	761	700
	屈伏点 (℃)		826	834	820
	熱伝導率k (W/m・k)		1.3	1.3	1.3
	熱拡散率a (cm <sup>2</sup> /sec)		0.006	0.006	0.006
	比熱C <sub>p</sub> (kJ/kg・k)		0.7	0.7	0.7
機械的性質	比重		2.80	2.71	2.82
	ヤング率 (GPa)		97.6	96.2	99.0
	剛性率 (GPa)		38.0	38.6	35.1
	ポアソン比		0.265	0.247	0.270
	ヌーブ硬度 H <sub>k</sub>		680	620	720
	ビッカース硬度 H <sub>v</sub>		730	660	780
	摩耗度 A <sub>a</sub>		55	51	48
光学的性質	屈折率	588nm	1.58	1.57	1.58
		1550nm	1.56	1.55	1.56
	アッベ数 ν <sub>d</sub>		51.2	50.6	51.5
	内部透過率 (%) (10mm厚)	500nm	84	83	85
		980nm	98	97	99
		1550nm	99.9	99.7	99.9
化学的性質	耐水性 (粉末法)		0.03	0.00	0.02
	耐酸性 (粉末法)		0.04	0.04	0.05
	耐アルカリ性 (粉末法)		0.09	0.10	0.12
電氣的性質	誘電正接 (×10 <sup>-3</sup> )	25℃	2.5	2.1	3.0
		200℃	1.5	0.9	2.2
	誘電率 (1MHz)	25℃	8.8	9.6	9.7
		200℃	28.0	31.0	32.5
	体積抵抗 (Ω・cm)	25℃	6.2×10 <sup>13</sup>	3.8×10 <sup>13</sup>	3.5×10 <sup>13</sup>
		200℃	8.1×10 <sup>8</sup>	4.8×10 <sup>8</sup>	4.0×10 <sup>8</sup>

【 0 0 6 1 】

なお、表記の実施例の原ガラスに対し、680~730 $^{\circ}\text{C} \times 2 \sim 10$ 時間の核形成熱処理を与えた後、740~790 $^{\circ}\text{C} \times 2 \sim 10$ 時間の結晶化熱処理を適宜施すことによって線熱膨張係数 ( $\alpha$ ) が  $6 \times 10^{-7} \sim 35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  の範囲内

の種々の結晶化ガラスを得ることができる。そして、X線回折の結果、これらの実施例及び比較例 1、2 の結晶化ガラスは、いずれも主結晶として  $\beta$ -石英固溶体を有していた。また、比較例 3、4 の結晶化ガラスの主結晶相は、ガーナイト ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) であった。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

以上、述べたとおり、本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、 $(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)$  成分を核形成剤とした  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  系組成に所定量の R0 成分および  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等を導入し、原ガラスの熔融清澄性が飛躍的に向上し、前記所定の低い線熱膨張係数を有するとともに、機械的強度に優れ、且つ加工性に優れ、透明性に優れ、光学的均質性も一段と優れている。これは、光学部品材料、基板材料、各種電子材料はもちろんのこと、通常、シリコンや合成石英等が用いられるダミーウェハ（集積回路製造の拡散工程や減圧 CVD 工程などにおいて炉内のガスの流れや温度の均一性を保つために用いられるもの）にも代替材として好適に用いることができる。さらに、本発明の低膨張透明結晶化ガラス基板は、光導波路素子用、特に、AWG 形光合分波回路用の基板として好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的低温の熔融温度で得られ、線熱膨張係数が  $+6 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲の低膨張透明結晶化ガラス、結晶化ガラス基板及びハイブリッド集積においても各種の性能を維持すると共に低コストでの製造が可能な、光導波路素子を得る。

【解決手段】  $1530^\circ\text{C}$  以下の比較的低温の熔融温度で得られ、線熱膨張係数が  $+6 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあり、80% 光線透過波長が  $600\text{nm}$  以下であり、内部透過率が光波長  $1550\text{nm}$  において 99% 以上であり、 $800^\circ\text{C}$  以上の耐熱温度を有し、ヤング率が  $90\text{GPa}$  以上であり、主結晶として  $\beta$ -石英固溶体を有し、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  の各組成を含有する低膨張透明結晶化ガラス、及び結晶化ガラス基板、並びにこの基板を用いた光導波路素子、アレイ導波路格子 (AWG) 形光合分波回路。

【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 2 7 3 4 1 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 7 3 4 1 1
受付番号	5 0 0 0 1 1 5 2 5 1 6
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7 0 6 9
作成日	平成 1 2 年 9 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 9月 8日
-------	-------------

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000128784]

1. 変更年月日	1990年 8月15日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県相模原市小山1丁目15番30号
氏 名	株式会社オハラ